

Д-р техн. наук, проф. З.Р. Маланчук,  
Т.Ю. Гринюк, асп. Р.В. Жомирук,  
С.Е. Стець, асп. В.П. Рачковський  
(Національний університет водного  
господарства та природокористування)

## **ОСНОВНІ ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ТА ТЕХНОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТУФІВ РІВНЕНЩИНИ**

В представленной работе приведены условия залегания и дана минералогическая петрографическая характеристика туфов Ровенщины, в которой рассматривается их минеральный и химический состав и цеолит-сметитовая минерализация.

## **BASIC PHYSICAL AND CHEMICAL AND TECHNOLOGICAL PROPERTIES OF THE TUFF IN RIVNE REGION**

In the represented work are resulted the terms of bedding and is given the mineral description of the tuff in Rivne region, and also their mineral and chemical composition and is examined the mineralization of zeolite and smectite.

Рівненською геологічною експедицією в процесі глибинного геологічного картування, пошуків самородної міді, алмазів та розвідки базальтової сировини вулканічні туфи на Рівненщині розкриті десятками свердловин і кількома кар'єрами. В регіональному плані вивчені їх петрографічний, мінеральний, хімічний склад, параметри тіл та умови залягання. За даними глибинного картування вулканічні туфи простежуються під мезозойсько-кайнозойськими відкладами вздовж західного крила Поліської сідловини і західного схилу Українського кристалічного щита у вигляді смуги шириною 1-10 км на глибинах від 5 до 200 м.

Візуально туфи Рівненщини - це зеленувато сірі та шоколадно-бурі відносно м'які гірські породи із зернистою структурою та смугастою паралельно- та косо-шаруватою текстурою (рис. 1). При розгляді під поляризаційним мікроскопом (рис. 2) вони складені зцементованими уламками розміром від 0.01 мм до кількох мм в діаметрі бульбашкових шлаків, різноманітних за структурою і складом базальтів, вулканічного скла, зрідка інтрузивних різновидів трапів, а також кластогенними мінералами: плагіоклазами, піроксенами, рідко присутні зерна кварцу і калієвих польових шпатів. Уламки скріплені цементуючими мінералами: в основному анальцимом, цеолітами та смектитами, в меншій кількості хлоритом, халцедоном, та кальцитом.

За текстурними ознаками серед пірокластичних порід бабинської світи на Рівненщині виділяються масивні різновиди туфів, шаруваті, тонко- і косошаруваті, з перехресною шаруватістю і неясно шаруваті туфи. Зазначені текстури обумовлені перемижованістю туфів різного відтінку й розмірів уламків.

За розміром пірокластичного (уламкового) матеріалу найпоширенішими є середньо- та дрібно-уламкові (псамітові) та попелові тонкоуламкові (алевритові) різновиди, котрі складають окремі шари, чи часто перешаровуються між собою (рис. 1). Серед них іноді зустрічаються шари і прошарки крупноуламкових (псефітових) туфів.

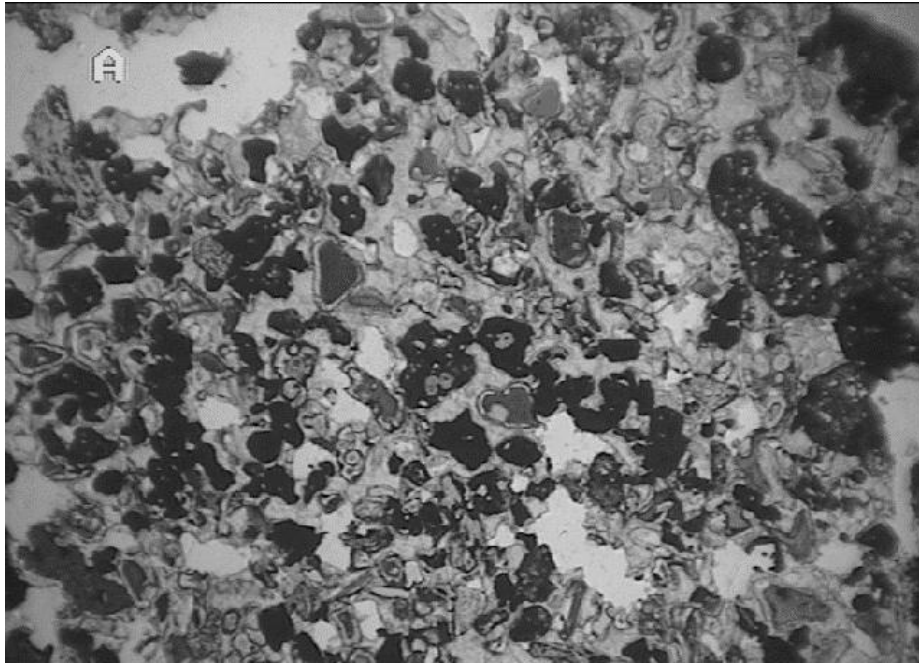


Рис. 1 – Шари псамітових, алевритових та псефітових (знизу вверху) туфів в керні свердловини № 4269, пробуреної поблизу с. В. Мидськ (глибина 17 м)

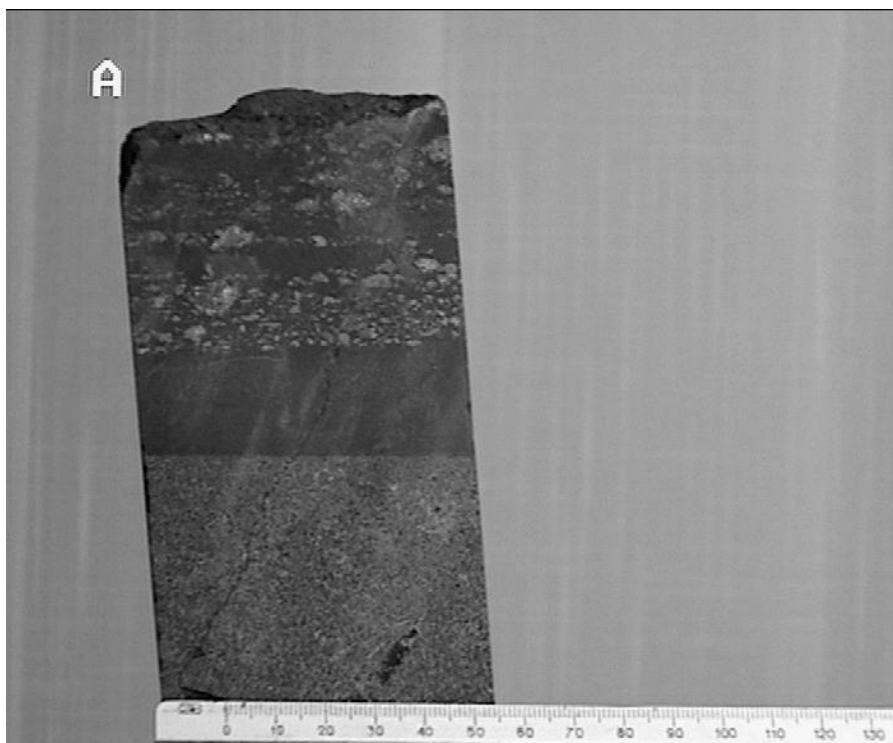


Рис. 2 – Літо-вітрокластичні псамітові туфи Полицького кар'єру під поляризаційним мікроскопом (Ніколі паралельні. Збільшення у 80 разів)

Співвідношення відсоткового вмісту уламків по складу різко мінливі. У крупноуламкових туфах багато уламків шлаків і базальтів (40-90%), тому вони переважно літокластичні. У псамітових туфах уламків шлаків і базальтів менше

(40-60%), тому вони представлені як літокластичними, так і вітролітокластичними різновидами. Серед тонкоуламкових алевритових туфів звичайно переважають літовітрокластичні. У вигляді прошарків гнізд, лінз серед них спостерігаються вітрокластичні різновиди.

Розмір уламків шлаків і різноманітних базальтів в середньо- дрібноуламкових туфах не більш 1-2 мм. Скловидні уламки утворюють звичайно витягнуте скло, що закінчується тонкими нитками, а також тонкі краплевидні частки. Порожнини газових міхурів у них витягнуті в тому ж напрямку, що уламки, обумовлюючи флюїдальну і флюїдально-полосчасту мікротекстури. Для них, як правило, характерні також тонкобульбашкові, пемзовидні мікротекстури, що нагадують бджолині стільники, і рвані обриси уламків.

В уламках шлаків, базальтів, вулканічного скла серед них присутні такі власне магматичні породоутворюючі мінерали як: плагіоклази, піроксени, магнетит, та акцесорії. В кластогенних уламках зустрічаються польові шпати, кварц, рідко слюди. Цементують уламки в основному гідротермальні і гіпергенні мінерали.

Цемент всіх різновидів туфів за ступенем поширеності відноситься до базального (20-25, рідко 45%), контактово-порового (1-5%), крусти-фікаційного (1-3%) і плівкового (1%) типів. Найбільше розвинутий змішаний тип цементації. За мінеральним складом цемент туфів різноманітний. Найбільш часто мікроскопічно і за даними дифрактометричних рентгенофазових аналізів відзначається анальцит і інші цеоліти, смектити ряду монтморилоніт-сапоніт хлорити, кальцит, халцедон і гідроокиси заліза.

Таким чином, кількісні аналізи показують (табл. 1), що за вмістами петрогенних мінералів вулканічні туфи Рівненщини є сильно зміненими цеоліт-смектитовими породами, котрі зазнали значних вторинних перетворень і гідротермальної мінералізації.

Таблиця 1 – Мінеральний склад туфів поблизу кар'єру Полиці (ваг. %)

№№ свердловини	19	17	8	20	13	14	Серед- не
гл. відбору, м	54,5	58,4	60,0	61,0	62,0	62,0	
Цеоліти	39,15	46,23	33,50	45,40	47,51	47,35	43,19
Смектити	23,24	19,12	0,09	18,28	4,8	31,2	16,20
Озалізнені дисперсні мінерали	36,38	23,71	31,45	36,50	46,03	19,88	32,33
Польові шпати	0,92	9,13	13,73	1,6	0,89	зн.	5,25
Магнетит	0,30	1,49	од.зн.	0,22	0,77	1,57	0,87
Мартит	0	0	3,52	0	0	0	0,59
Кварц	зн.	зн.	зн.	0	0	зн.	зн.
Хлорит	зн.	зн.	зн.	0	зн.	зн.	зн.
Піроксен	0	0,22	0	0	зн.	зн.	0,06
Муть	0	0	17,66	0	0	0	2,94
Сума	99,99	99,90	99,95	102,00	100,00	100,00	100,31

Одним із основних компонентів туфів є цеоліти – велика група мінералів класу алюмосилікатів, що являють собою тверді неорганічні хімічні сполуки каркасної структури, складені алюмокремнекисневими тетраедрами  $Al/SiO_4$  із відкритими порожнинами між ними в формі каналів і камер. Ці пустоти звичайно заселені молекулами  $H_2O$  та катіонами  $Ca$ ,  $Sr$ ,  $Ba$ ,  $Na$ ,  $K$ ,  $Si$ ,  $Mg$ ,  $Mn$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ . Каркас цеолітів може включати групи  $OH$ ,  $F$ , що заселяють вільні (незв'язані) вершини тетраедрів. В тетраедричні позиції можуть входити поряд із  $Si$  та  $Al$  також  $Be$  та  $P$ , такі сполуки є перехідними до берилосилікатів та бериллофосфатів із цеолітовою структурою.

Первинною структурною одиницею цеолітової кристалічної сполуки є тетраедр, в центрі якого розміщений атом кремнію чи алюмінію, а в його вершинах розміщені 4 атоми кисню. Причому, кожний атом кисню є спільним для двох сусідніх тетраедрів. Кристалічна гратка цеолітів побудована з тетраедрів  $(Si;Al/O_4)$  за типом тримірних суцільних каркасів (рис. 3), у великих порожнинах яких, як вже зазначалося, розташовуються катіони і так звана "цеолітова вода". У внутрішньокристалічний простір цеолітів можуть проникати тільки ті молекули, розміри яких не перевищують розмірів вихідних отворів. Останні у різних груп цеолітів не однакові та коливаються в межах 0,260 - 0,670 нм.

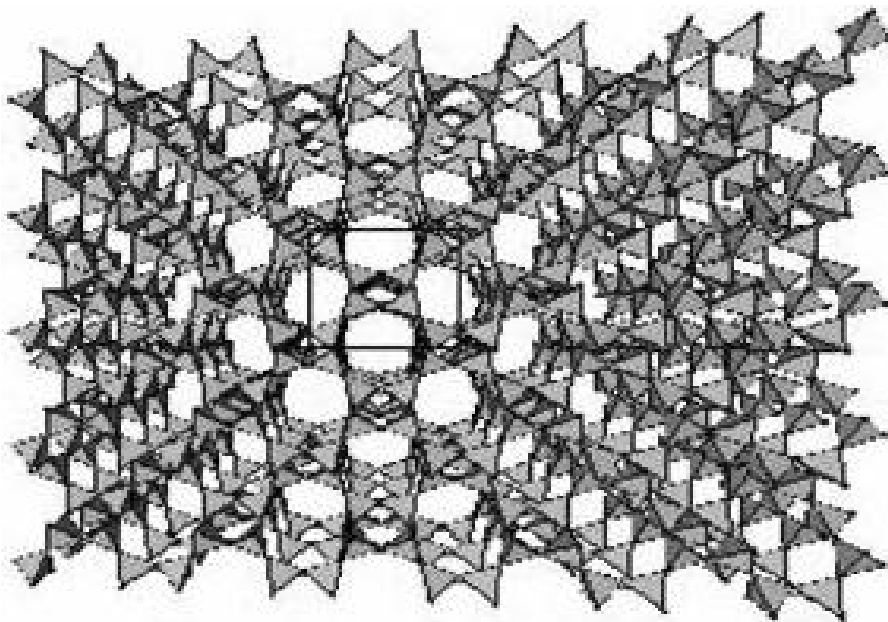


Рис. 3 – Структура цеоліту, складеного алюмокремнекисневими тетраедрами  $Al/SiO_4$  із відкритими порожнинами

Першим серед цеолітів утворюється стильбіт, який наростає на кальциті (рис. 4), заміщує периферійні ділянки палагонітових мигдалин або зальбанди палагонітових прожилків та цементу туфів і туфобрекчії. Стильбіт має обмежену розповсюдженість в туфах. Кількість його наростає в напрямку від туфових горизонтів до центральної частини базальтових потоків. Агрегати стильбіту переважно зернисті, зрідка тичкуваті і, звичайно, пігментовані гематитом до темно-вишневого кольору. Товщина об'ямівок стильбіту коливається від 0,2 мм до 4 мм.

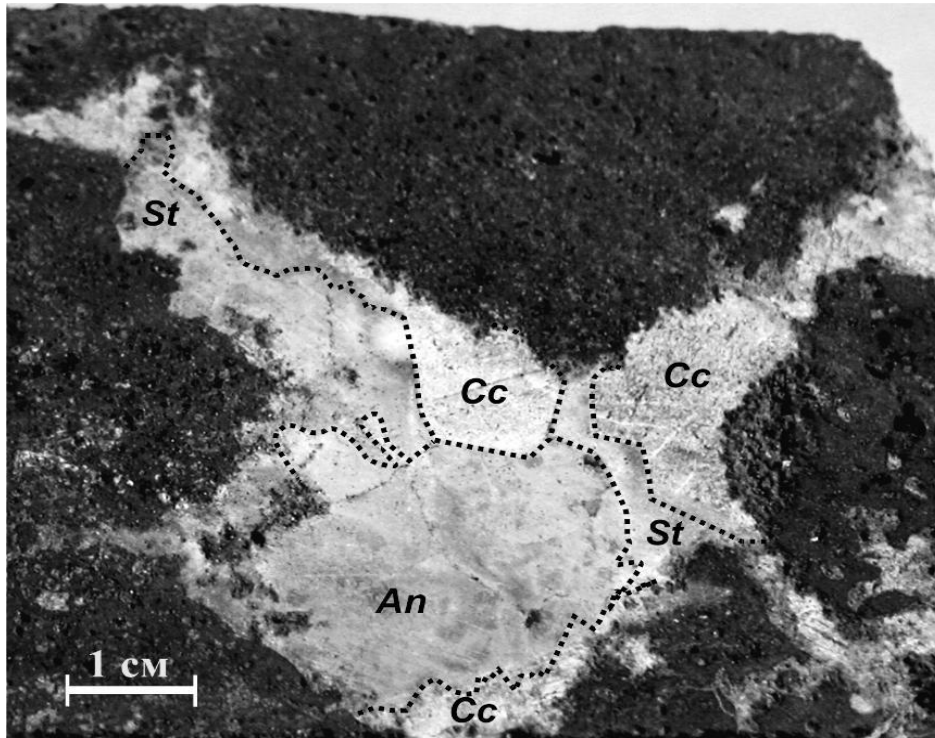


Рис. 4 – Кальцит (Cc)-стильбіт (St)-анальцимова (An) асоціація в цементі туфобрекчій базальту. Сverdловина 8132, глибина 257,3-257,6 м

На стильбіті нарастають, частково його кородуючи, морденіт і анальним . Анальцим та морденіт входять до складу різних парагенезисів і ніколи не формують зростань одне з одним, так як ростуть в різних частинах гідротермальної системи. Інколи на анальцимі нарастає натроліт (рис. 5), що особливо характерно для Рафалівської ділянки [1].

Анальцим у відкритих порожнинах утворює ідіоморфні індивіди розміром до 3 см в поперечнику. В цьому випадку він часто пігментований гематитом, часто по зонах росту. При заміщенні хлорит-сметитових агрегатів він формує зернисті масивні агрегати білого кольору. При дослідженні під поляризаційним мікроскопом видно, що в цементі білий анальцим утворює суцільні маси, а в окремих ділянках має виразну спайність по кубу. Показник заломлення 1,480-1,484. Хімічні склади анальциму (табл. 2) із туфів кар'єрів Рівненщини близькі і незначно змінюються.

Таблиця 2 – Хімічний склад анальцимів в туфах кар'єрів Рівненщини

Оксид	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O-	H <sub>2</sub> O+	В.п.п.	Σ
Ваг.%	55,45	-	24,07	слід	-	Слід	2,45	10,45	0,26	-	8,50	-	101,18

Утворення того чи іншого цеоліту залежить від багатьох термодинамічних параметрів, а в першу чергу від Р-Т умов та активності компонентів у гідротермальному флюїді [1]. Також досить сильно впливає на стійкість цеолітів зміна вмісту CO<sub>2</sub> в розчині [2,3]. При рості хімічного потенціалу CO<sub>2</sub> заміщенню під-

даються кальцієві цеоліти. Не слід забувати і про істотний вплив на систему розчиненого в ній кремнезему [4]. Так, при пониженні температури гідротермальні розчини перенасичуються останнім, відповідно зростає його хімічний потенціал. Внаслідок цього рівноваги в системах, де присутні цеоліти, зміщуються у бік утворення збагачених цим компонентом фаз, поля котрих розширюються. В таких умовах можуть формуватися лише висококремнієві цеоліти – гейландит, морденіт.

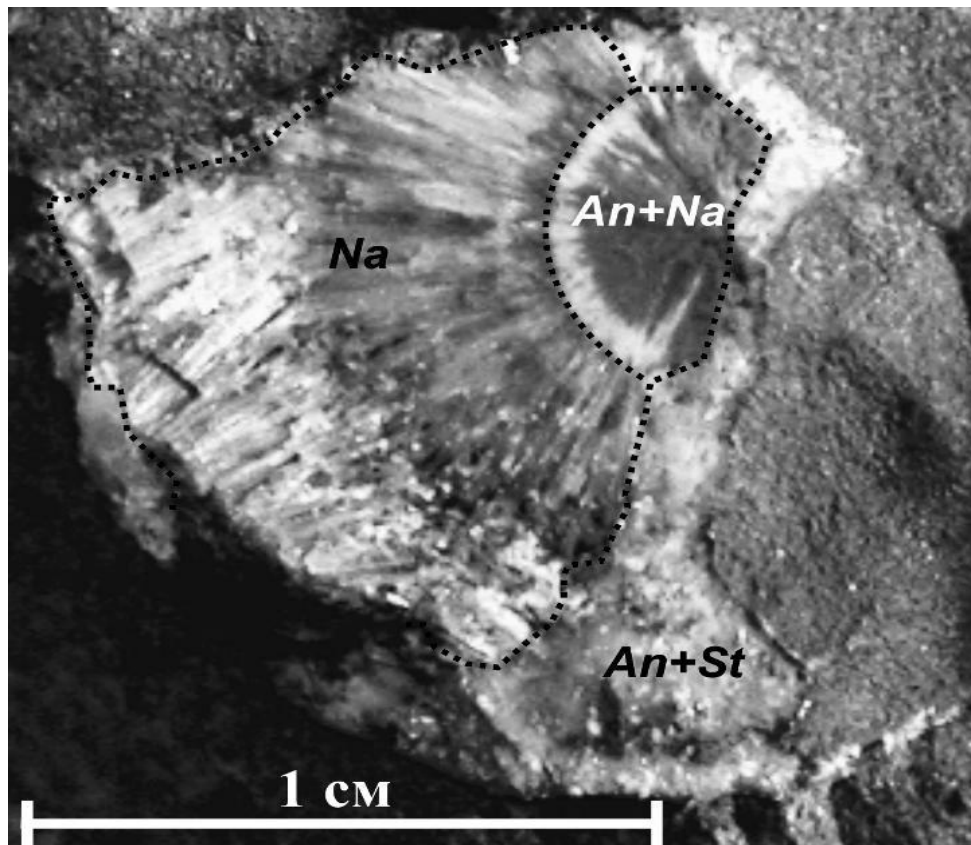
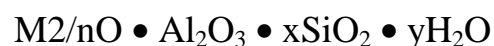


Рис. 5 – Стил'біт (St)-анальцим (An)-натролітова (Na) асоціація в мигдаліні базальту. Свердловина 4237, глибина 51,9 м

У спрощеному варіанті хімічна формула цеолітів може бути наведена так:



де М – одновалентні (Na, K, Li) і (або) двовалентні (Ca, Mg, Ba, Sr) катіони; n – валентність катіона; x – відношення SiO<sub>2</sub> до Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; y – кількість молекул зв'язаної води.

Крім цеолітів вагомою часткою в склад туфів Рівненщини входять смектити і озалізовані дисперсні мінерали, якими, ймовірно, також є смектити.

Смектитизовані склуваті уламки в туфах Рівненщини мають аморфний, приховано кристалічний і кристалічний склад, неоднорідний зеленувато-жовтуватобуруватий відтінок, із специфічним хвилястим загасанням, низьким двошаромленням, мінливими показниками заломлення. Кольори інтерференції змінюються від

синювато-сірих до сірувато-жовтуватих. Під бінокюляром відтінок смектитизованих часток сірувато-зелений різної інтенсивності, вигляд землевидний. Сапоніти в смектитизованих уламках часто перетворюються в хлорит.

Смектити – дуже дрібні слюди, котрі утворюються в процесі руйнування, вивітрювання і гідратації алюмосилікатних мінералів з різних гірничих порід. Узагальнююча формула смектитів:



Кожен смектитовий мінерал є кристалічним тілом розміром менше 1 мк, яке добре розпізнається лише в електронному мікроскопі. Більшість з них мають рухливу пластинчасто-листову кристалічну решітку і, як наслідок, високу поверхневу енергію. Це обумовлює активну взаємодію мінералів з водою, яка може поглинатись або віддаватись міжлистовими проміжками.

Кристалічна структура мінералів монтморилоніт-сапонітової групи побудована із двовірно-нескінчених шарів (рис. 6), утворених комбінацією двох тетраедричних кремній-кисневих (або кремній-алюмокисневих) ґраток і розташованою між ними октаедричною ґраткою, яка містить переважно алюміній або залізо.

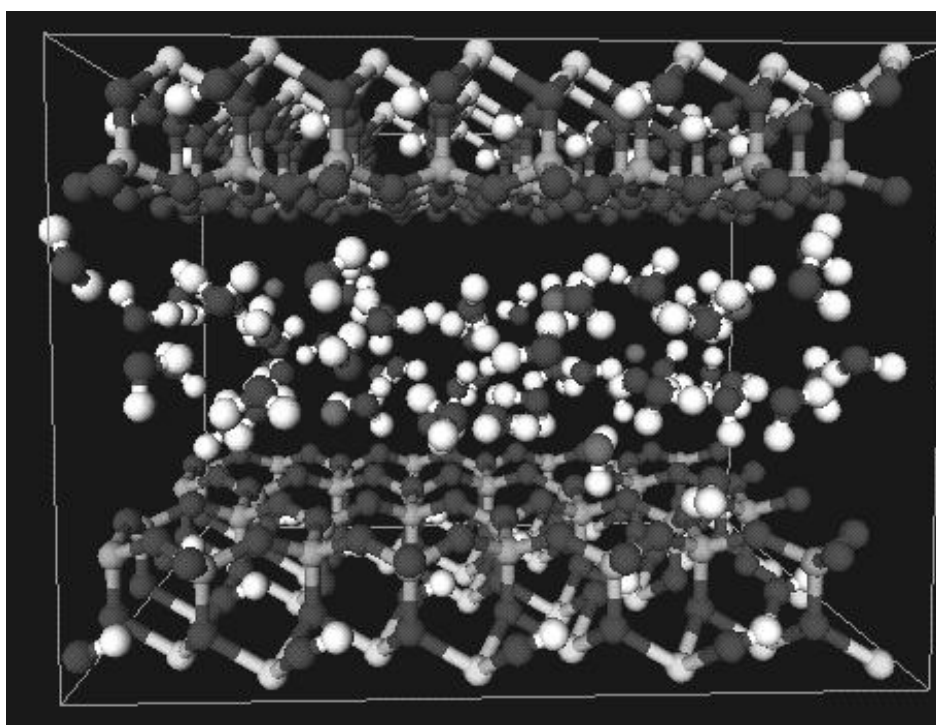


Рис. 6 – Розміщення катіонів і молекул води у міжпакетному просторі смектиту

Ці триповерхові шари зв'язані обмінними гідратованими катіонами натрію, кальцію або магнію і додатковими молекулами води. У катіонному складі структурних ґраток можуть відбуватися ізоморфні заміщення. В тетраедричній ґратці  $\text{Si}_{4+}$  може заміщатися (до 15%) на  $\text{Al}_{3+}$ . Більш широке заміщення можливе в октаедричному шарі, де катіони  $\text{Al}_{3+}$ ,  $\text{Fe}_{3+}$ ,  $\text{Mg}_{2+}$ ,  $\text{Cr}_{3+}$ ,  $\text{Zn}_{2+}$ ,  $\text{Fe}_{2+}$  можуть взає-

мозаміщуватися. Повне заміщення двох атомів тривалентного алюмінію на три атоми двовалентного магнію дає мінерал сапоніт, а заміщення алюмінію залізом – нонтроніт.

Виділення і ідентифікація шаруватих смекит-хлоритових мінеральних індивідів в туфах є складною, через мікроскопічні їх розміри та велику кількість можливих мінеральних видів та переходів між ними. Тому для їх характеристики запозичена інформація про дослідження таких агрегатів в мигдалинах базальтів поблизу Рафалівського кар'єру [5].

За рентгенометричним аналізом тут серед глинистих мінералів, які виповнюють мигдалини були виявлені чистий хлорит та змішаношаруваті мінерали. Хлорит був ідентифікований за рефlekсами  $14\text{\AA}$ ,  $7,1\text{\AA}$ ,  $4,77\text{\AA}$ ,  $3,56\text{\AA}$ ,  $2,89\text{\AA}$ , і за складом відноситься до пенін-клінохлорового ряду.

Враховуючи зміну мінерального складу, та коливання вмісту кожного компоненту в змішаношаруватих утвореннях можна виділити два їх типи: 1 – двокомпонентні смектит-хлоритові різновиди, для рентгенограм яких характерна присутність, окрім хлоритових рефлексів, також піки  $12,4\text{\AA}$  та  $3,09\text{\AA}$ , які відповідають Na-смектиту. В разі присутності магнієвої чи кальцієвої відміни смектиту,  $14\text{\AA}$  смектитовий та хлоритовий піки накладаються та підсилюють один одного; 2 – змішаношаруваті мінерали в складі яких виділяються три компоненти: хлоритова, смектитова та вермикулітова. Вміст останніх двох компонентів змінюється майже в кожній пробі, проте сумарний їх вміст рідко перевищує кількість хлоритових шарів.

Критерії розділення видів смектитів є наступними [6]:

1. Тип октаедричного шару (ди- чи три-октаедричний).

Диоктаедричні смектити включають монтморилоніт, бейделіт, нонтроніт. Триоктаедричні смектити представлені такими мінералами як: сапоніт, Fe-сапоніт, гекторит, Со-смектит, Mn-смектит, стівенсіт, свінфордїт, савконіт, з яких найбільш розповсюдженими є сапоніти. Триоктаедричні смектити перехідних металів (Ni, Co, Zn,  $\text{Cu}^{2+}$ ) спостерігаються в зонах звітрювання порід із мінералізацією відповідних сульфідів. Концентрація цих металів в смектитах в 1000 раз перевищує концентрацію їх у мінералотвірних розчинах.

2. Домінуючий октаедричний катіон.

3. Джерело і місце виникнення надлишкового заряду пакету: співвідношення надлишкового заряду тетраедричних і октаедричного шарів (xtetr/xoct).

4. Переважаючий міжпакетний катіон. Загальний заряд пакету смектитів може змінюватися від 0,2 до 0,6 на  $\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  із деякими відхиленнями до 0,7, наближаючись до вермикуліту.

Узагальнюючи вище сказане, слід відмітити, що за хімічним складом туфи на території Рівненщини відповідають виверженим основним породам сублужного та лужного ряду [7].

У туфах істотно змінюється вміст окисного та закисного заліза, кальцію і лугів, магнію та кремнезему. Різко зростає кількість води і летючих компонентів (табл. 4).



Таблиця 3 – Класифікація природніх і синтетичних смектитів

xtetr/xoct	Домінуючий октаедричний катион	Диоктаедричні смектити	Домінуючий октаедричний катион	Триоктаедричні смектити
< 1.0	Al (Me <sup>2+</sup> )	монтморилоніт	Mg	стівенсіт
			Mg(Li)	гекторит
			MgAlLi	свінфордїт
> 1.0	Al	бейделїт	Mg	сапонїт
	Fe <sup>3+</sup>	нонтронїт	Fe <sup>2+</sup>	Fe-сапонїт
	Cr <sup>3+</sup>	волконскоїт	Zn	савконїт
	V <sup>3+</sup>	V-смектит	Co	Co-смектит
			Mn <sup>2+</sup>	Mn-смектит
Міжпакетні катиони				
Li, Na, K, Ca, Mg, Sr, Ba, Ni				

Таблиця 4 – Середній хімічний склад туфів і базальтів бабинської світи

Порода	Петрогенний оксид (%)											Σ	n
	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>		
Туф	48,14	1,48	13,16	10,11	3,02	7,05	5,02	3,28	1,34	0,17	3,21	99,44	50

Ці відхилення обумовлені як постмагматичними, гідротермальними змінами порід і співвідношенням уламкового матеріалу базальтового складу й цементу, так і речовинним складом цементу (цеолітового, хлоритового, лимонітового й ін.), домішками теригенного матеріалу й ін.

За фізико-механічними властивостями смектитові туфи мають набрякаючу ґратку та в більшості випадків високу поверхневу енергію, що зумовлює активну взаємодію мінералів з водою, яка може поглинатися або віддаватися міжлишковими проміжками. Мінерали при цьому відповідно збільшуються або зменшуються в об'ємі (монтморилоніт за рахунок адсорбції води здатний збільшуватись в об'ємі в 20 разів, а при обезводнюванні об'єм мінералу різко зменшується); стають пластичними при змочуванні, а для їх видобутку може бути застосована технологія свердловинного гідровидобутку.

#### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Скакун Л., Ткачук А., Мельничук В. Типи цеолітових асоціацій в гідротермальних утвореннях волинської серії // Мінералогічний збірник. ЛНУ, 2003. № 53. Вип.1-2. С. 4-13.
2. Сендеров Э.Э. Состав растворов и равновесия минералов цеолитовой фации / Физико-химические проблемы гидротермальных и магматических процессов. – М., Наука, 1975, С. 171-194.
3. Сендеров Э.Э. Жизнеспособность равновесий с пересыщенными кремнеземом растворами и их влияние на образование цеолитов. / Природные цеолиты. – М., Наука, 1980, С. 91-99.
4. Скрипник І.Г., Ніхаєва Л.І., Філоненко В.В. Дослідження фізико-хімічних властивостей базальтового туфу як сировини для будівельної кераміки. //Мат-ли науково-технічної конференції УПВГ, Рівне, 1995, с.24.
5. Цільмаг О. Мінеральний склад та формування палагонітових агрегатів у вендських базальтах Волині // Мінералогічний збірник. ЛНУ, 2005 ( в друці).
6. Лазаренко Є.К. Матковський О.І., Винар О.М. та інші. Мінералогія вивержених комплексів Західної Волині. / Львів, 1960 вид-во Львів. університету. 510 с.
7. Мельничук В.Г., Новосад Я.О., Матеюк В.В., Іванів І.М., Приходько В.Л. Петрохімічні особливості базальтів волинської серії (Лукувсько-Ратненська горстова зона). // Українське Полісся: вчора, сьогодні, завтра: Збірник наукових праць.- Луцьк: Надстир'я, 1998. – С. 110-111.